

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-203401

(43)Date of publication of application : 27.07.2001

(51)Int. Cl.

H01L 41/09
 B41J 2/045
 B41J 2/055
 B41J 2/16
 H01L 41/187
 H01L 41/22

(21)Application number : 2000-013922

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 18.01.2000

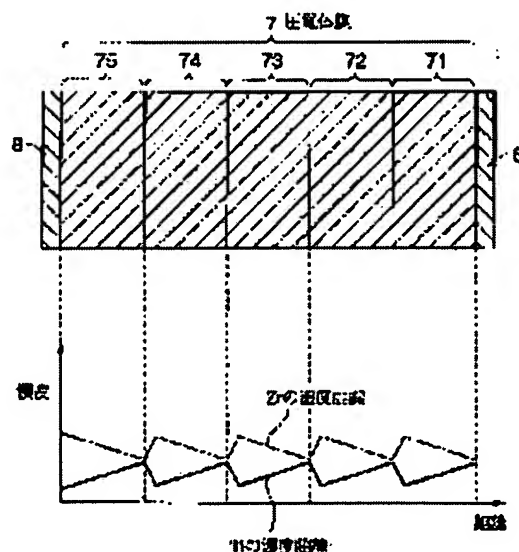
(72)Inventor : MORIYA SOICHI
 KYU HIROSHI

(54) PIEZOELECTRIC ELEMENT, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, INK-JET RECORDING HEAD, AND INK-JET PRINTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric element having a superior piezoelectric characteristic.

SOLUTION: This piezoelectric element is provided with a piezoelectric film 7, formed by laminating unit layers 71-75 containing titanium and zirconium as constituent elements, in a state where the elements form concentration gradients in the thickness directions upon another. The concentration gradient of titanium is formed, in such a way that the concentration gradually decreased toward and upper electrode 8 side from a lower electrode 6 side on which the concentration is set at a high value. In addition, the concentration gradient of zirconium is formed, in such a way that the concentration gradually increases toward the upper electrode 8 side from the lower electrode side on which the concentration is set at a lower value.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-203401

(P2001-203401A)

(43)公開日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C 2 C 0 5 7
B 4 1 J 2/045		B 4 1 J 3/04	1 0 3 A
2/055			1 0 3 H
2/16		H 0 1 L 41/08	U
H 0 1 L 41/187		41/18	1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-13922(P2000-13922)

(22)出願日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 守谷 壮一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72)発明者 邱 宏

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

Fターム(参考) 20057 AF51 AF93 AG12 AG47 AP02

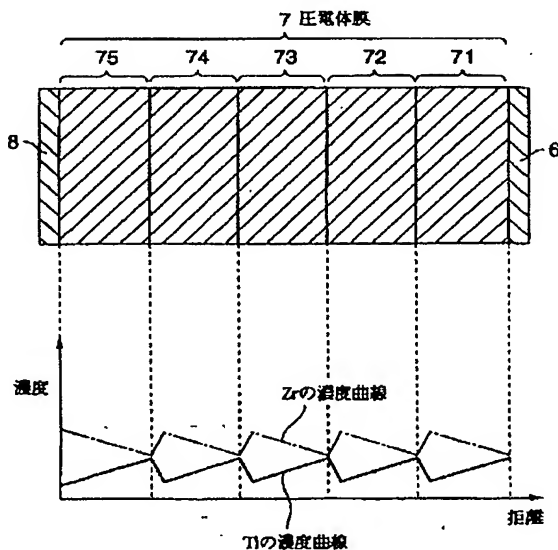
AP16 AP57 AQ02 BA04 BA14

(54)【発明の名称】 圧電体素子及びその製造方法、インクジェット式記録ヘッド並びにインクジェットプリンタ

(57)【要約】

【課題】 圧電特性に優れた圧電体素子を提供する。

【解決手段】 本発明の圧電体素子は構成元素として含まれるチタン及びジルコニウムのそれぞれが膜厚方向に対して濃度勾配を形成している単位層71～単位層75を積層した圧電体膜7を備える。ここで、チタンの含有濃度を下部電極6側で高濃度に設定し、上部電極8側にかけて次第に含有濃度が減るように濃度勾配を形成する。また、ジルコニウムの含有濃度を下部電極6側で低濃度に設定し、上部電極8側にかけて次第に含有濃度が増すように濃度勾配を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成元素として含まれるチタン及びジルコニウムのそれぞれが膜厚方向に対して濃度勾配を形成している単位層を複数積層した圧電体膜を備える圧電体素子。

【請求項2】 チタンの含有濃度は下部電極側で高濃度であり、上部電極側にかけて次第に含有濃度が減じるように濃度勾配が形成されている請求項1に記載の圧電体素子。

【請求項3】 ジルコニウムの含有濃度は下部電極側で低濃度であり、上部電極側にかけて次第に含有濃度が増すように濃度勾配が形成されている請求項1又は請求項2に記載の圧電体素子。

【請求項4】 チタンの濃度勾配は膜厚方向に対して5%以上20%以下の範囲にある請求項1乃至請求項3のうち何れか1項に記載の圧電体素子。

【請求項5】 ジルコニウムの濃度勾配は膜厚方向に対して3%以上20%以下の範囲にある請求項1乃至請求項4のうち何れか1項に記載の圧電体素子。

【請求項6】 前記圧電体膜はジルコン酸チタン酸鉛である請求項1乃至請求項5のうち何れか1項に記載の圧電体素子。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のうち何れか1項に記載の圧電体素子をインク吐出駆動源として配置し、当該圧電体素子の機械的変位によって内容積が変化する加圧室と、当該加圧室に連通してインク滴を吐出する吐出口とを備えたインクジェット式記録ヘッド。

【請求項8】 請求項7に記載のインクジェット式記録ヘッドを印字機構に備えるインクジェットプリンタ。

【請求項9】 構成元素として少なくともチタン及びジルコニウムを含む圧電体膜を形成するためのゾルを下部電極上に塗布し、乾燥及び脱脂した後、拡散炉を用いた熱処理によってこれを結晶化する工程を複数回繰り返す、チタン及びジルコニウムのそれぞれが膜厚方向に対して濃度勾配を有する単位層を順次積層することで圧電体膜を形成する工程を備えた圧電体素子の製造方法。

【請求項10】 チタンの含有濃度は下部電極側で高濃度であり、上部電極側にかけて次第に含有濃度が減じるように濃度勾配が形成されている請求項9に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項11】 ジルコニウムの含有濃度は下部電極側で低濃度であり、上部電極側にかけて次第に含有濃度が増すように濃度勾配が形成されている請求項9又は請求項10に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項12】 チタンの濃度勾配は膜厚方向に対して5%以上20%以下の範囲にある請求項9乃至請求項11のうち何れか1項に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項13】 ジルコニウムの濃度勾配は膜厚方向に対して3%以上20%以下の範囲にある請求項9乃至請求項12のうち何れか1項に記載の圧電体素子の製造方

法。

【請求項14】 前記圧電体膜はジルコン酸チタン酸鉛である請求項9乃至請求項13のうち何れか1項に記載の圧電体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電体素子及びその製造技術に係わり、特に、圧電体膜の構成元素に濃度勾配を与えることで圧電特性の向上を図る圧電体素子の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、オンデマンド方式のインクジェット式記録ヘッドのインク吐出駆動源として電気機械変換作用を示す圧電体素子が用いられている。この圧電体素子は強誘電性を示す複合酸化物の結晶性材料、例えば、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)を備えて構成されている。

【0003】かかる圧電体素子の構成に関し、本出願人は特開平10-290035号公報において、圧電体膜として鉛、ジルコニウム及びチタンを含有する強誘電セラミックスを用い、ジルコニウム及びチタンの濃度勾配を膜厚方向に対して形成することで、圧電体膜の発熱を抑え、且つ、圧電定数 d_{31} が安定的に保持されることを提案した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術では、図8に示すように、ジルコニウムの含有濃度を下部電極6側において低濃度とし、圧電体膜70の全体にわたって徐々に含有濃度を増していき、上部電極8側において高濃度にする。また、チタンの含有濃度を下部電極6側において高濃度とし、圧電体膜70の全体にわたって徐々に含有濃度を減らしていき、上部電極8側において低濃度にするというものである。

【0005】かかる従来技術に関し、本発明者は圧電体膜を複数の単位層を積層した構造とし、各単位層毎にジルコニウム及びチタンの濃度勾配を上記のように形成することで従来の構成よりも高い圧電特性を有することを見出した。

【0006】そこで、本発明は圧電特性の高い圧電体素子及びその製造方法を提供することを課題とする。また、当該圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッド及びインクジェットプリンタを提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するべく、本発明の圧電体素子は構成元素として含まれるチタン及びジルコニウムのそれぞれが膜厚方向に対して濃度勾配を形成している単位層を複数積層した圧電体膜を備える。

【0008】ここで、チタンの含有濃度を下部電極側で

高濃度に設定し、上部電極側にかけて次第に含有濃度が減るように濃度勾配を形成する。また、ジルコニウムの含有濃度を下部電極側で低濃度に設定し、上部電極側にかけて次第に含有濃度が増すように濃度勾配を形成する。

【0009】チタンの濃度勾配は膜厚方向に対して5%以上20%以下の範囲が好ましい。また、ジルコニウムの濃度勾配は膜厚方向に対して3%以上20%以下の範囲が好ましい。

【0010】また、圧電体膜としては、少なくともチタン及びジルコニウムを含有する強誘電セラミックス、例えば、ジルコン酸チタン酸鉛が好適である。

【0011】上記圧電体素子を製造するためには、構成元素として少なくともチタン及びジルコニウムを含む圧電体膜を形成するためのゾルを塗布し、乾燥及び脱脂した後、拡散炉を用いた熱処理によってこれを結晶化する工程を複数回繰り返すことで、チタン及びジルコニウムが膜厚方向に対して濃度勾配を有する単位層を積層し、圧電体膜を形成する。

【0012】また、本発明のインクジェット式記録ヘッドは、上記圧電体素子をインク吐出駆動源として配置し、当該圧電体素子の機械的変位によって内容積が変化する加圧室と、当該加圧室に連通してインク滴を吐出する吐出口とを備えたものであり、本発明のインクジェットプリンタは上記インクジェット式記録ヘッドを印字機構に備えたものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、各図を参照して本実施の形態について説明する。

【0014】図1はインクジェットプリンタの構成図である。インクジェットプリンタは、主にインクジェット式記録ヘッド100、本体102、トレイ103、ヘッド駆動機構106を備えて構成されている。インクジェット式記録ヘッド100は、イエロー、マゼンダ、シアンの、ブラックの計4色のインクカートリッジ101を備えており、フルカラー印刷が可能のように構成されている。また、このインクジェットプリンタは、内部に専用のコントローラボード等を備えており、インクジェット式記録ヘッド100のインク吐出タイミング及びヘッド駆動機構106の走査を制御し、高精度なインクドット制御を実現する。また、本体102は背面にトレイ103を備えるとともに、その内部にオートシートフィーダ（自動連続給紙機構）105を備え、記録用紙107を自動的に送り出し、正面の排出口104から記録用紙107を排紙する。

【0015】図2はインクジェット式記録ヘッドの分解斜視図である。ここではインクの共通流路が加圧室基板内に設けられるタイプを示す。同図に示すように、インクジェット式記録ヘッドは加圧室基板1、ノズルプレート2及び基体3から構成される。加圧室基板1はシリコ

ン単結晶基板がエッチング加工された後、各々に分離される。加圧室基板1には複数の短冊状の加圧室10が設けられ、全ての加圧室（キャビティ）10にインクを供給するための共通流路12を備える。加圧室10の間は側壁11により隔てられている。加圧室基板1の基体3側にはインク吐出駆動源として圧電体素子を取り付けられている。各圧電体素子からの配線はフレキシブルケーブルである配線基板4に収束され、プリントエンジン部によって制御される。

10 【0016】ノズルプレート2は加圧室基板1に貼り合わされる。ノズルプレート2における加圧室10の対応する位置にはインク滴を吐出するためのノズル（吐出口）21が形成されている。ノズル21は印字の際のインクジェット式記録ヘッドの主走査方向と略平行方向にライン状に列設されており、ノズル間のピッチは印刷精度に応じて適宜設定される。基体3はプラスチック等で形成されており、加圧室基板1の取付台となる。

20 【0017】図4（E）はインクジェット式記録ヘッドの主要部の断面図である。加圧室基板1には加圧室10がエッチング加工により形成されている。加圧室10の上面には振動板膜5が成膜されており、当該振動板膜5上には圧電体素子9が形成されている。当該素子の機械的変位は加圧室10内の内容積を変化させ、加圧室10に充填されているインクをノズル21から吐出する。圧電体素子9は圧電アクチュエータ、マイクロアクチュエータ、電気機械変換素子或いは微小変位制御素子とも呼ばれる。

30 【0018】図3は圧電体素子の構成図である。同図に示すように、圧電体素子は下部電極6と上部電極8の間に圧電体膜7を備えた構成を有する。圧電体膜7として少なくとも鉛、ジルコニウム、チタン及び酸素を含有する強誘電体材料、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛（ $Pb(Zr, Ti)O_3$ ）、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン（ $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ ）、マグネシウムニオブ酸ジルコニウムチタン酸鉛（ $Pb(Zr, Ti)(Mg, Nb)O_3$ ）等を用いることができる。

40 【0019】圧電体膜7は5層の単位層71～単位層75を積層した構造を有する。同図に示すように、各単位層のジルコニウムの濃度勾配（濃度差）は下部電極6側から上部電極8側へかけて次第に低濃度から高濃度になるように設定されている。また、各単位層のチタンの濃度勾配は下部電極6側から上部電極8側へかけて次第に高濃度から低濃度になるように設定されている。ジルコニウムの濃度勾配は膜厚方向に対して3%～20%程度が好ましく、特に、6%～10%程度が望ましい。また、チタンの濃度勾配は膜厚方向に対して5%～20%程度が好ましく、特に、11%～15%程度が望ましい。

50 【実施例】次に、図4及び図5を参照して圧電体素子の製造工程をインクジェット式記録ヘッドの製造工程と併

5
せて説明する。まず、図4(A)に示すように、加圧室基板1上に振動板膜5及び下部電極6を成膜した。加圧室基板1として、例えば、直径100mm、厚さ220 μ mのシリコン単結晶基板を用いた。振動板膜5は、1100℃の炉の中で、乾燥酸素を流して22時間程度熱酸化させ、約1 μ mの膜厚の熱酸化膜を形成した。また、下部電極6はスパッタ法を用いて振動板膜5側からチタン層(膜厚:約200nm)、酸化チタン層(膜厚:約200nm)、チタン層(膜厚:約5nm)、プラチナ層(膜厚:約500nm)及びチタン層(膜厚:約5nm)を順次成膜することで形成した。

【0020】次に、下部電極6上に圧電体膜7を成膜した(同図(B))。この圧電体膜7を約1.5 μ m程度の膜厚で成膜するため、ゾルを複数回に分けてスピコートし、乾燥・脱脂をした後、拡散炉で熱処理を行い、単位層を形成する工程を5回繰り返した。本実施例では圧電体膜7としてPZTを成膜するため、PZTを形成するためのゾルとして、酢酸鉛、ジルコニウムアセテート、及びチタニウムアルコキシドを少なくとも含む溶質を、酢酸に溶解させたものを使用した。ここで、酢酸鉛に代えて、鉛アルコキシドや鉛カルボン酸塩を使用することもできる。

【0021】具体的には、ジルコニウム成分を付与するものとして、例えば、前述したようにジルコニウムアセテート(単独安定)、すなわち、ジルコニウムアセチルアセテートを使用する場合、以下のものが使用できる。鉛成分を付与するものとして、例えば、酢酸鉛3水和物、酢酸鉛0.5水和物、無水酢酸鉛、鉛テトラプロポキシド等が、また、チタン成分を付与するものとして、例えば、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムnプロポキシド、チタニウムジイソプロポキシジアセチルアセテートが使用できる。また、溶媒としては、酢酸の他、アルコール類、例えば、メトキシエタノール、イソプロパノール、エタノール等を使用することもできる。

【0022】尚、この場合、ジルコニウムアセテートは、溶媒に、他の出発物質と共に最初から溶解させる。このゾルでは、チタンと鉛が加水分解し、重縮合反応を起こして、いわゆるネットワークを形成する。

【0023】圧電体膜7は5つの単位層71~単位層75を積層することで形成した。単位層71の形成工程を図5を参照して説明する。まず、下部電極6上に上述した組成のゾルをスピコートし、これを約200℃で乾燥した後、400℃で脱脂した。このサイクルを複数回繰り返して膜厚1.5 μ mの単位層前駆体710を形成した(同図(A))。ゾルの塗布、乾燥及び脱脂工程において、チタンと鉛が加水分解し、重縮合反応を起こして、いわゆるネットワークを形成し、結晶化が開始される。

【0024】次いで、加圧室基板1を拡散炉に配置し、

酸素雰囲気下での熱処理により単位層前駆体710の結晶化を行い、単位層71を形成した(同図(B))。加圧室基板1は酸素流に対して略平行になるように配置することが好ましい。基板を酸素流に対して略平行になるように配置することで、上流に位置する基板によって酸素流が乱されることがなくなり、どの位置にある基板であっても均等に熱処理を行うことが可能になる。酸素の流量は3L/分~10L/分の範囲、例えば5L/分程度が好ましい。3L/分以下では結晶に酸素欠損が生じ易くなり、10L/分以上では炉の温度制御が困難になるからである。熱処理条件は、高速熱処理よりも低い温度で、500℃~800℃で10分から60分間程度、例えば700℃で30分程度にする。この程度の温度では、金属アルコキシド溶液中の鉛元素が熱により大きく拡散されることがないため、結晶後の元素の化学量論比を保つことが可能である。

【0025】拡散炉における熱処理において、単位層前駆体710が本格的に結晶化する。この結晶化は下部電極側から進行するが、このとき、チタンと鉛は前述したように、すでに結晶化が開始されており、さらに、拡散炉による緩やかな熱処理による効果によって、ジルコニウムより先に結晶化する。また、ジルコニウムが表面に偏析しやすくなる。従って、結晶化した単位層71の下部電極側ではチタンの含有(分布)する割合が多くなり、表面側(上部電極側)においてチタンの含有する割合が少なくなる。また、単位層71の下部電極側ではジルコニウムの含有する割合が少なくなり、表面側(上部電極側)においてジルコニウムの含有する割合が多くなる。この結果、単位層71には図3で説明した濃度勾配が形成される。また、RTA(Rapid Thermal Annealing)等の熱処理工程では膜内にストレスが発生しクラックが発生するおそれがあるが、上述した拡散炉による熱処理工程によれば温度が高すぎることがないため、高温による鉛の抜け出しや材料のダメージ等を防ぐことができる。上記のサイクルをさらに4回繰り返し、単位層71上に単位層72~単位層75を形成することで、単位層71~単位層75から成る圧電体膜7を形成した。

【0026】次いで、DCスパッタ法を用いて圧電体膜7上に白金を50nmの厚みに成膜し、上部電極8を形成した(図4(C))。この工程により、下部電極6、圧電体膜7及び上部電極8から成る圧電体素子が形成される。

【0027】続いて、上部電極8上にレジストをスピコートし、加圧室が形成されるべき位置に合わせて露光・現像してパターンニングする。残ったレジストをマスクとして上部電極8、圧電体膜7及び下部電極6をエッチングし、加圧室が形成されるべき位置に対応して圧電体素子9を分離した(同図(D))。さらに、加圧室が形成されるべき位置に合わせてエッチングマスクを施し、平行平板型反応性イオンエッチング等の活性気体を用い

たドライエッチングにより、予め定められた深さまで加圧室基板1をエッチングし、加圧室10を形成した(同図(D))。エッチングされずに残った部分は側壁11となる。ドライエッチングの他に、例えば80℃に保温された濃度10%の水酸化カリウム水溶液を用いて加圧室基板1を異方性ウエットエッチングすることもできる。この場合には異方性ウエットエッチングにより容易に加圧室10の高密度配列を実現できる。

【0028】最後に、同図(E)に示すように、樹脂等を用いてノズルプレート2を加圧室基板1に接合した。10 ノズル21はリソグラフィ法、レーザ加工、FIB加工、放電加工等を利用してノズルプレート2の所定位置に開口することで形成することができる。ノズルプレート2を加圧室基板1に接合する際には、各ノズル21が加圧室10の各々の空間に対応して配置されるよう位置合せする。ノズルプレート2を接合した加圧室基板1を基体3に取り付ければ、インクジェット式記録ヘッドが完成する。

【0029】上記の製造プロセスで製造した圧電体素子9の膜厚方向における各成分元素の分布をSIMS分析によって測定した。測定結果を図6に示す。同図においてはPb、Ti、Zr及びOについての分布を示している。符号Aで示す区間は圧電体膜7における各成分の分布区間を示し、図中右側が下部電極側に相当し、図中左側が上部電極側に相当する。符号A1～A5はそれぞれ単位層71～単位層75における各成分の分布区間を示している。同図に示すように、単位層71～単位層75におけるZrの分布状態は下部電極側で低濃度になり、上部電極側で高濃度になっていることが確認できる。また、Tiの分布状態は下部電極側で高濃度になり、上部電極側で低濃度になっていることが確認できる。

【0030】比較例として、従来のゾル・ゲル法で製造した圧電体素子の膜厚方向における各成分元素の分布をSIMS分析によって測定した。測定結果を図7に示す。同図においてはPb、Ti、Zr及びOについての分布を示している。符号Bで示す区間は圧電体膜における各成分の分布区間を示し、図中右側が下部電極側に相当し、図中左側が上部電極側に相当する。同図に示すように、圧電体膜におけるZr及びTiの分布状態は膜全体にわたって均一に分布していることが確認できる。

【0031】また、本実施例における圧電体素子9の圧電定数 d_{31} は25Vにおいて、210pC/Nであるのに対し、従来の圧電体素子の圧電定数 d_{31} は25Vにおいて、160pC/Nであった。従って、本実施例における圧電体素子の圧電定数 d_{31} が向上していることが確認できる。

【0032】尚、本発明の圧電体素子は、インクジェット式記録ヘッドのインク吐出駆動源の他に、フィルタ、遅延線、リードセクタ、音叉発振子、音叉時計、トランシーバ、圧電ピックアップ、圧電イヤホン、圧電マイクロフォン、SAWフィルタ、RFモジュレータ、共振子、遅延素子、マルチストリップカプラ、圧電加速度計、圧電スピーカ、不揮発性強誘電体メモリ素子等に応用することができる。

【0033】

【発明の効果】本発明の圧電体素子によれば、チタン及びジルコニウムが膜厚方向に対して濃度勾配を有する単位層を複数積層した構造を有するため、従来の圧電体素子よりも圧電特性に優れている。また、本発明の圧電体素子の製造方法によれば、圧電体素子を製造する際に、拡散炉を用いて圧電体膜の結晶化処理を行うため、結晶化反応が緩やかに進行し、チタンとジルコニウムの濃度勾配の形成に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェットプリンタの構成図である。

【図2】インクジェット式記録ヘッドの分解斜視図である。

【図3】本実施例の圧電体素子の構成図である。

【図4】インクジェット式記録ヘッドの製造工程断面図である。

【図5】単位層の製造工程断面図である。

【図6】本実施例の圧電体素子における構成元素の濃度曲線である。

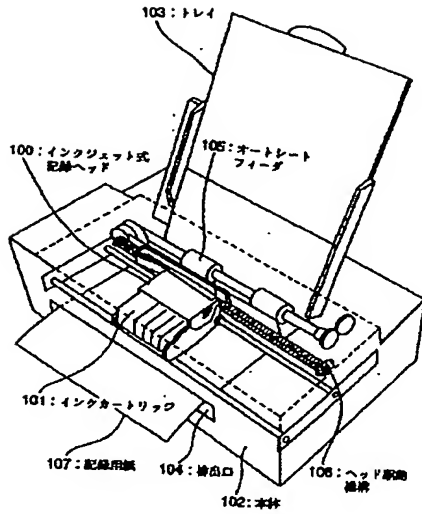
【図7】従来の圧電体素子における構成元素の濃度曲線である。

【図8】従来の圧電体素子の構成図である。

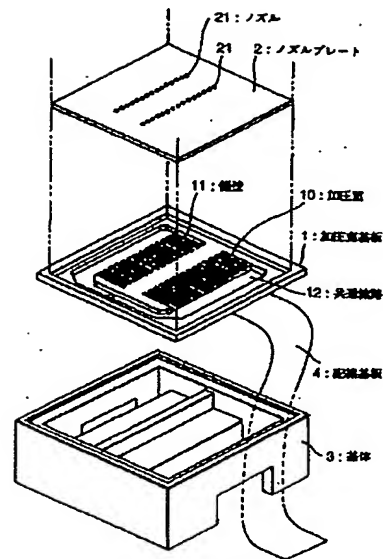
【符号の説明】

1…加圧室基板、5…振動板膜、6…下部電極、7…圧電体膜、8…上部電極、9…圧電体素子、10…加圧室基板、11…側壁、71～75…単位層

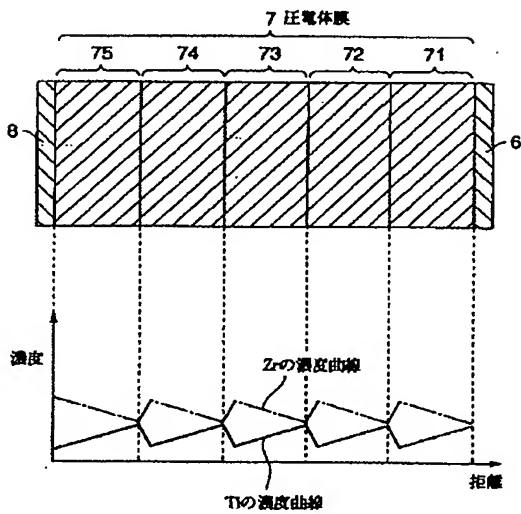
【図1】



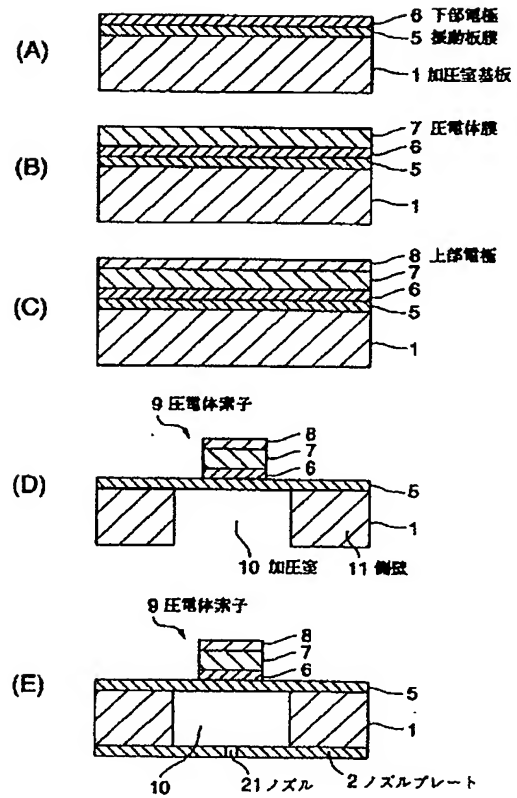
【図2】



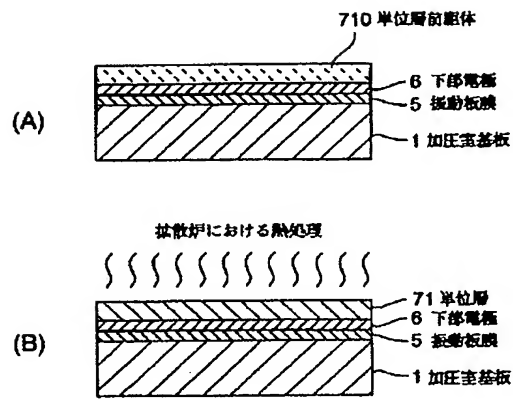
【図3】



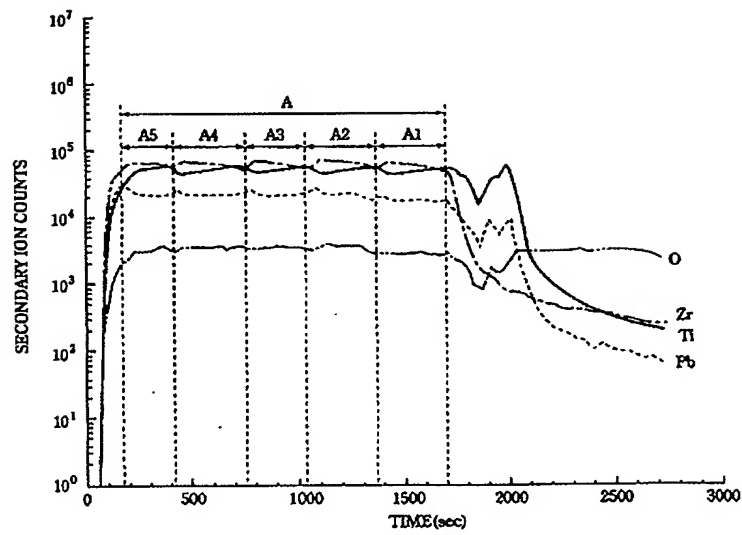
【図4】



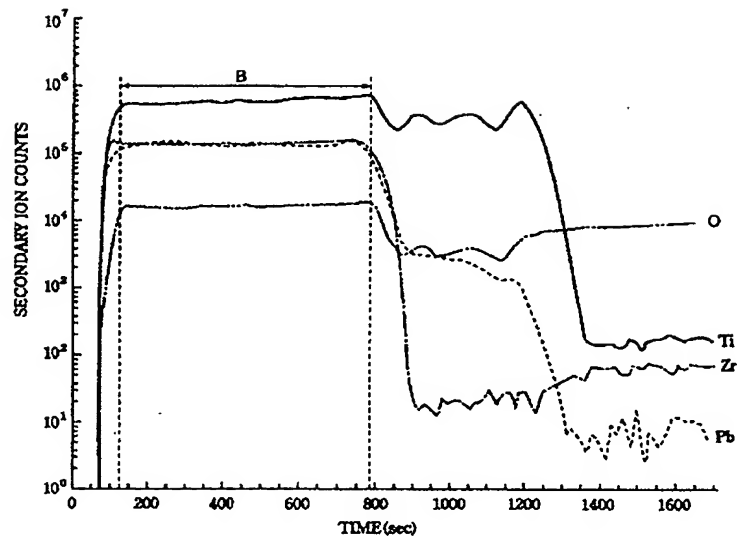
【図5】



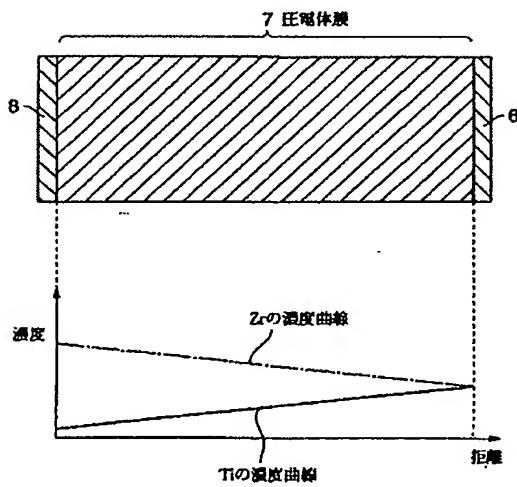
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H 0 1 L 41/22

識別記号

F I
H 0 1 L 41/22

メモード (参考)
Z